

科学鑑定のためのボールペンインクの放射光蛍光 X 線分析 Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis of Inks of Ballpoint Pens and Rollerball Pens for Criminal Investigation

本多 定男^a, 橋本 敬^a, 西脇 芳典^b, 大和 拓馬^c, 金田 敦徳^c,
近藤 涼介^c, 早川 慎二郎^c, 木村 滋^a

Sadao Honda^a, Takashi Hashimoto^a, Yoshinori Nishiwaki^b, Takuma Yamato^c, Atunori Kaneda^c,
Ryousuke Kondo^c, Shinjiro Hayakawa^c, Shigeru Kimura^a

^a(公財)高輝度光科学研究センター, ^b高知大学, ^c広島大学

^aJASRI, ^bKochi University, ^cHiroshima University

文書類から記載に用いられた筆記具のメーカー名、製品名を推定する試みについては、一部を切り取ってインク等を抽出し、薄層クロマトグラフィー(TLC)、液体クロマトグラフ質量分析(LCMS)、顕微フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)、ラマン分光等で分析する手法が研究されてきたが、2000年以降は破壊を伴わない分光的分析手法が主流となってきた[1]。

既報[2]のとおり、ボールペンインクのメーカー名、製品名を推定するためのデータベース作製を目的として赤外放射光分光分析を実施したが、今回は同じ試料について放射光蛍光 X 線(XRF)分析を実施した。

キーワード：科学捜査、法科学、微細証拠物件、放射光蛍光 X 線分析、ボールペンインク

背景と研究目的：

科学鑑定の分野において未だに分析手法が確立されていない分野として、脅迫状等の文書類等がいかなる筆記具を用いて書かれたものなのかに関する鑑定があげられる。筆記具の中でもボールペンは常に身近にあり、犯罪シーンに多く登場する。

ボールペンの歴史を辿れば、1930～1940年代に油性インクを用いたものが発明され広く普及してきたが、後に書き味の優れた水性インクを用いたものが開発され、さらにこれらの長所を併せ持つジェルインクを用いたものが登場し、現在では主流になりつつある。また今世紀に入ってから、油性インクを乳化させたエマルジョンインクを用いた製品が発売された。

ボールペンのインクは、溶剤・着色剤・合成樹脂・添加剤等から成り、着色剤は染料と顔料に大別される。これらの組み合わせにより多様な種類が構成されていて、特許により大まかな内容は判明するものの、詳細は公開されていない。分析結果はこれらの複合物の状態で得られるため、構成成分の同定は一般に困難であるが、多様性を有するために高い識別能力が期待できる。

文書に記載されたボールペンインクの無機分析に関しては、スライドガラスに塗布したインクを XRF 分析を実施した報告があり[3]、最近では LA-ICP-MS(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)、LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)、ToF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)、ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)等により前処理を行わない分析が報告されているが[1]、多かれ少なかれ試料の破壊を伴うものと推察される。

今回は、紙の上に記載されたボールペンインクについて放射光 XRF 分析を行い、実際の鑑定に供するためのデータベース作製を目指した。

実験：

試料は、市販されているボールペンを購入したもので、内訳は次のとおりである。

- ・ 黒色：国内 5 社の 62 種(油性 20 種、エマルジョン 3 種、ジェル 30 種、水性 9 種)
- ・ 赤色：国内 6 社海外 1 社の 32 種(油性 12 種、エマルジョン 1 種、ジェル 13 種、水性 6 種)
- ・ 青色：国内 6 社海外 1 社の 32 種(油性 12 種、エマルジョン 1 種、ジェル 13 種、水性 6 種)
- ・ 緑色：国内 4 社の 6 種(油性 1 種、ジェル 4 種、水性 1 種)

ここで、油性、ジェル、水性、エマルジョンの区分けは、それぞれに記載されている説明書きに従った。また、水性ジェルは水性、ハイブリッドはジェルに含めた。これらを用いて、一般的なコピー紙上に直線を描き、試料とした。

まず、各ボールペンインクで記載されたコピー紙をサンプルホルダーに保持し、S**Spring-8** の BL05XU に設置したマルチモード蛍光 X 線分析装置により分析したところ、フィラーに由来する Ca 等の元素が多量検出され、インク由来の元素を特定するのが困難であった。

そこで、メスの刃先で極微量を表面から採取し、アルミニウム製サンプルホルダーに保持した粘着テープに貼りつけ、測定を行った。測定条件は、次のとおりである。

- ・ エネルギー範囲 20 keV
- ・ 水平方向 300 μm 縦方向は KB ミラー集光により 1.2 μm
- ・ ステップ毎に縦方向に 8 μm 移動、100 ステップで 800 μm の領域を計 200 秒間スキャン

結果および考察：

まず、黒色インクについての結果であるが、フィラーに由来すると判断された Ca を除けば、検出された元素は Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Br、Pb であり、これらのピークのカウント数から 5~10、10~40、40~70、70~100、100 以上の 5 段階に色分けしたものを表 1 に示した。なお、7 試料については不検出であったが、これらの元素が含有されていないという結果そのものが重要なファクターとなる。

表 1. 黒色ボールペンインクの放射光 XRF 分析結果

種	試料No.	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	
油性	A01										
	A02										
	A04										
	A13										
	A14										
	B01										
	B02										
	B03										
	B04										
	B10	不検出									
	B11										
	B12										
	C07										
エマルジョン	D03										
	D04										
	D05										
	D06										
	D07										
	D11	不検出									
	E02	不検出									
	C03										
	C04										
	C06										
ジェル	A03										
	A05										
	A06	不検出									
	A07	不検出									
	A08										
	A09										
	A10	不検出									
	A12										
	水性	A15									
		A16									
		A17									
		A18									
A19											
A20											
B05											
B06											
B07											
B09											
B13											
B14											
B15											
B16											
B17											
ジェル	C01										
	C02										
	C05	不検出									
	D01										
	D02										
	D08										
	D09										
	A21	不検出									
	A22										
水性	A23										
	A24										
	B08										
	B18										
	D10										
	E01										
	E03										

油性及び油性インクを乳化させたエマルジョンの 13 試料から Cr、10 試料から Mn、17 試料から Fe、4 試料から Co、5 試料から Ni、4 試料から Cu、2 試料から Zn、8 試料から Pb を検出した。ジェルの 2 試料から Cr、25 試料から Fe、1 試料から Co、1 試料から Cu、12 試料から Zn、5 試料から Br、1 試料から Pb を検出した。水性では 1 試料から Cr、2 試料から Mn、7 試料から Fe、1 試料から Ni、1 試料から Cu、1 試料から Br、1 試料から Pb を検出した。

前報[2]で黒色ボールペンインクの油性及びエマルジョンの赤外放射光分析では、大部分からメチルバイオレット由来の IR スペクトルが得られ類似する結果であったが、放射光 XRF 分析の結果では多様性が認められ、識別能力が向上すると判断される。

黒色インクの放射光 XRF 分析による識別能力を確認するために多変量解析の階層的クラスター分析(HCA)を実施したところ、図 1 に示した樹形図を得た。なお、検出元素による類似を重視するため、距離関数として canberra、階層的的手法として最長距離法を用いた。多量の Pb を検出した試料は右端の紫線で示したグループに分類され、また Cr、Mn、Fe を検出した油性の多くは、

中央部の赤線で示したグループに分類されている。

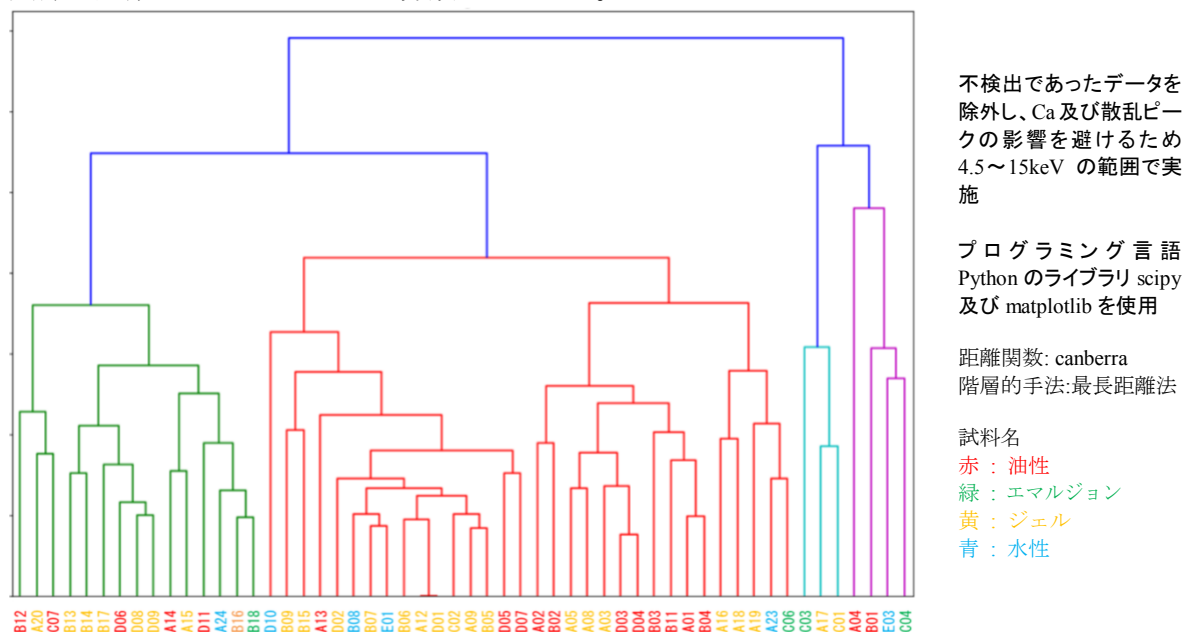


図1. 黒色ボールペン放射光 XRF 分析結果による樹形図

次に、赤色ボールペンインクの結果を示す。フィラーに由来すると判断された Ca を除けば、検出された元素は Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Br、Pb であり、これらのピークのカウンタ数から 1 未満、1~10、10~60、60~100、100 以上の 5 段階に色分けしたものを表 2 に示した。なお、8 試料については不検出であった。

油性のうち 1 試料から Cr、Mn、Fe、Co、Pb を検出した。また残りのうち 3 試料から Fe、1 試料から Cu、4 試料から Br を検出した。エマルジョンから Fe、Zn、Br を検出した。ジェルについては、7 試料から Fe、2 試料から Cu、11 試料から Br を検出した。水性については、4 試料から Br を、1 試料から Pb を検出した。

前報[3]の赤色ボールペンインクの油性、エマルジョン、ジェルの赤外放射光分析結果では、ある程度の多様性が見られたが、放射光 XRF 分析の結果と併せればかなりの識別が可能と考えられる。また、水性では同じメーカーの試料が多く、双方ともそれほど多様性が見られないが、Pb を含有する g 社のものは特異的である。

次に、緑色ボールペンインクの結果を示す。フィラーに由来すると判断された Ca を除けば、検出された元素は Fe、Cu、Zn、Br であり、これらを表 2 と同じ基準で 5 段階に色分けしたものを表 3 に示した。

油性の 1 試料については不検出であった。ジェルについては、1 試料で Fe、3 試料から Cu、4 試料から Br を検出した。水性では、Fe、Cu、Br を検出した。

緑色全般について、検出された Cu は銅フタロシアニンに由来すると考えられる。

前報[2]で緑色ボールペンインクの油性、エマルジョン、ジェル、水性の赤外放射光分析では、ある程度の多様性が見られたものの、放射光 XRF 分析では多様性はそれほど明

表 2. 赤色ボールペンインクの放射光 XRF 分析結果

種	試料No.	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Br	Pb
油性	a01								
	a03								
	b01								
	b13								
	c03				不検出				
	c05				不検出				
	d01								
	d03				不検出				
	d05				不検出				
	f01				不検出				
エマルジョン	h01				不検出				
	h03								
	c01								
	a05								
	a07								
	a09								
	b03								
	b05								
	b08								
	b10								
ジェル	b15								
	c08								
	d07								
	d09								
	d11								
	d13				不検出				
	a12								
	a14								
	a16								
	a18				不検出				
水性	d15								
	g01								

表 3. 緑色ボールペンインクの放射光 XRF 分析結果

種	試料No.	Fe	Cu	Zn	Br
油性	c07		不検出		
ジェル	a11				
	b07				
	b12				
	c10				
水性	a20				

確ではない。

次に、青色ボールペンインクの結果を示す。フィラーに由来すると判断された Ca を除けば、検出された元素は Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Br、Pb であり、これらを表 2、3 と同じ基準で 5 段階に色分けしたものを表 4 に示した。なお、9 試料については不検出であった。

油性のうち 3 試料から Mn、5 試料から Fe、2 試料から Co、6 試料から Cu、1 試料から Zn を、4 試料から Br、2 試料から Pb を検出した。エマルジョンについては不検出であった。ジェルについては、2 試料から Fe、5 試料から Cu、1 試料から Zn、4 試料から Br を検出した。水性については、4 試料から Fe、1 試料から Co、2 試料から Cu を、2 試料から Br、1 試料から Pb を検出した。

インクの種を問わず、Cu が検出されたが、銅フタロシアンに由来するものと判断される。

前報[2]で青色ボールペンインクの油性、エマルジョン、ジェルの赤外放射光分析ではあまり多様性が見られなかったが、放射光 XRF 分析では多様性が認められる。また、水性では同じメーカーの試料が多く、双方とも多様性が見られないが、Pb を含有する g 社のものは特異的である。

成書[4]に、ボールペンインクの配合例が記載されているので、染料・顔料部分の一部を転記する。

- 油性：5～20 重量%の染料、酸化チタン、カーボンブラック、金属粉末などの無機顔料、アズレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、ニトロソ顔料
 - ジェル：酸化チタン、カーボンブラックおよび金属粉末、ならびにアズレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアン顔料、ペリレンおよびペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、及びニトロソ顔料を含む有機顔料
 - 水性：食用染料フードイエロー3、フードイエロー13、フードイエロー4、フードレッド 7、フードレッド 14、E133、ブルー2 及び又はフードブルー3 及び又はフードブルー 2。酸性染料アシッドレッド 18、レッド 51、アシッドオレンジ 4、アシッドブルー93、アシッドブルー9、アシッドブルー104 及び又はアシッドバイオレット 49 を結合剤親水コロイドや多糖類に配合
- これらの内容から類推すれば、配合は製品毎に異なっていると考えられ、多様性はここに由来すると判断される。検出された元素がそれぞれ何に由来するのかを特定するには非常な困難を伴い、色素などによるグループ分けは困難であるが、特記すべき元素が検出されないことも含めてデータベースを作製することにより、メーカーや製品名を特定することは決して困難なことではない。

今後の課題：

IR 及び XRF の分析結果を組み合わせたデータを機械学習により分類させたうえデータベースを作製すれば、識別能力は格段に進歩すると考えられる。

参考文献：

- [1] Matias Calcerrada, Carmen Garcia-Riz, *Analytica Chimica Acta*, **853**, 143 (2015).
 [2] 本多 定男 他, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集, Early edition: January 30, 2019*.
 [3] Janina Zieba-Palus, Marcin Kunicki, *Forensic Science International*, **158**, 164 (2006).
 [4] Richard L. Brunelle, Kenneth R. Crawford, 'Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink', CHARLES C THOMAS PUBLISHER, LTD. (2003).

表 4. 青色ボールペンインクの放射光 XRF 分析結果

種	試料No.	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Br	Pb
油性	a02							
	a04							
	b02							
	b14							
	c04							
	c06							
	d02							
	d04							
	d06							
	f02							
	h02							
	h04							
エマルジョン	c02							
	a06							
ジェル	a08							
	a10							
	b04							
	b06							
	b09							
	b11							
	b16							
	c09							
	d08							
	d10							
	d12							
	d14							
水性	a13							
	a15							
	a17							
	a19							
	d16							
	g02							

(Received: March 28, 2019; Early edition: May 30,
Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019)